

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference J770-PCT	FOR FURTHER ACTION see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/ JP 01/ 03664	International filing date (day/month/year) 26/04/2001	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 28/04/2000
Applicant SHOWA DENKO K. K. et al.		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 2 sheets.
☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

- a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
- ☐ the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).
- b. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing :
- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box I).

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box II).

4. With regard to the title,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
- ☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant.
- ☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as It appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No.

- ☐ as suggested by the applicant.
- ☐ because the applicant failed to suggest a figure.
- ☐ because this figure better characterizes the invention.

☒ None of the figures.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 01/03664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C17/389 C07C17/10 C07C17/007 C07C19/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 07, 31 July 1996 (1996-07-31) & JP 08 081399 A (SHOWA DENKO KK), 26 March 1996 (1996-03-26) cited in the application abstract ---	1-4, 13, 14
Y	US 5 417 742 A (GALICA THEODORE R ET AL) 23 May 1995 (1995-05-23) column 3, line 13 -column 4, line 9; claims 1-3 ---	1-4, 13, 14
A	US 3 026 359 A (MASTRANGELO SEBASTIAN V R ET AL) 20 March 1962 (1962-03-20) claims 1,8 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 2002

Date of mailing of the international search report

26/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

• • • • •

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 01/03664

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
---	---------------------	----------------------------	---------------------

JP 08081399	A	26-03-1996	JP 2924660 B2	26-07-1999
-------------	---	------------	---------------	------------

US 5417742	A	23-05-1995	NONE	
------------	---	------------	------	--

US 3026359	A	20-03-1962	NONE	
------------	---	------------	------	--

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 200-021PW0.1	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/ 03664	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 30/03/2001	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 03/04/2000
Anmelder CONTITECH ANTRIEBSSYSTEME GMBH		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☒ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 F16G1/06 F16G5/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 F16G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 622 563 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 2. November 1994 (1994-11-02) Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 14; Abbildung 2 ---	1,2,5-9, 12
Y	EP 0 662 571 A (CONTINENTAL AG) 12. Juli 1995 (1995-07-12) Spalte 5, Zeile 50 - Spalte 6, Zeile 5; Abbildung 2 ---	1,2,5-9, 12
E	EP 1 108 750 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 20. Juni 2001 (2001-06-20) Spalte 6, Zeile 50 - Spalte 7, Zeile 16; Abbildung 1 ---	1,2,12
P,X	EP 1 079 142 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 28. Februar 2001 (2001-02-28) Spalte 3, Zeile 8 - Zeile 27; Abbildung 1 ---	1,2,12
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhafte erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. September 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/09/2001

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Baron, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 647 797 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 12. April 1995 (1995-04-12) Seite 5, Zeile 19 - Zeile 51; Abbildungen 1,2 ---	1,3,5,6, 12
A	US 3 190 137 A (ADAMS) 22. Juni 1965 (1965-06-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,12
P,A	EP 1 052 425 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 15. November 2000 (2000-11-15) Seite 3, Zeile 40 - Zeile 43 ---	8-10
A	US 5 904 630 A (BERTHELIER MARC) 18. Mai 1999 (1999-05-18) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 642 886 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 15. März 1995 (1995-03-15) in der Anmeldung erwähnt -----	



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 01/03664

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0622563	A	02-11-1994	JP 7004470 A	10-01-1995
			JP 7117124 B	18-12-1995
			CA 2117024 A	05-09-1994
			DE 69427720 D	23-08-2001
			DE 622563 T	13-07-1995
			US 5413538 A	09-05-1995
EP 0662571	A	12-07-1995	DE 4400434 A	13-07-1995
			AT 151510 T	15-04-1997
			CZ 9403112 A	16-08-1995
			DE 59402373 D	15-05-1997
			ES 2101425 T	01-07-1997
EP 1108750	A	20-06-2001	JP 2001173728 A	26-06-2001
EP 1079142	A	28-02-2001	BR 0003688 A	27-03-2001
			JP 2001082549 A	27-03-2001
EP 0647797	A	12-04-1995	DE 69425621 D	28-09-2000
			DE 69425621 T	19-04-2001
			JP 7151191 A	13-06-1995
			US 5498212 A	12-03-1996
US 3190137	A	22-06-1965	NONE	
EP 1052425	A	15-11-2000	JP 2001032887 A	06-02-2001
US 5904630	A	18-05-1999	FR 2753248 A	13-03-1998
			DE 829658 T	13-08-1998
			EP 0829658 A	18-03-1998
			ES 2115576 T	01-07-1998
			JP 10086236 A	07-04-1998
			US 6045735 A	04-04-2000
EP 0642886	A	15-03-1995	DE 69423029 D	23-03-2000
			DE 69423029 T	16-11-2000
			JP 2762238 B	04-06-1998
			JP 7124856 A	16-05-1995
			US 5738571 A	14-04-1998



4 . . . 5

10/019 137

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

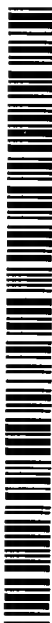


(43) International Publication Date
8 November 2001 (08.11.2001)

PCT

(10) International Publication Number
WO 01/83412 A2

- (51) International Patent Classification⁷: **C07C 17/389**, 17/10, 17/007, 19/08
- (74) Agents: **ISHIDA, Takashi** et al.; A. Aoki, Ishida & Associates, Toranomom 37 Mori Bldg., 5-1, Toranomom 3-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8423 (JP).
- (21) International Application Number: PCT/JP01/03664
- (22) International Filing Date: 26 April 2001 (26.04.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
2000-128681 28 April 2000 (28.04.2000) JP
60/230,704 7 September 2000 (07.09.2000) US
- (81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Applicant (*for all designated States except US*): **SHOWA DENKO K. K.** [JP/JP]; 13-9, Shiba Daimon 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105-8518 (JP).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (*for US only*): **OHNO, Hiro-moto** [JP/JP]; C/O Kawasaki Plant, Shoma Denko K.K., 5-1, Ogimachi, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0867 (JP). **OHI, Toshio** [JP/JP]; C/O Kawasaki Plant, Showa Denko K.K., 5-1, Ogimachi, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0867 (JP).
- Published:**
— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



RECEIVED
JUN 20 2002
TECHNOLOGY CENTER 1700

WO 01/83412 A2

(54) Title: METHOD FOR PURIFICATION OF TETRAFLUOROMETHANE AND USE THEREOF

(57) Abstract: Tetrafluoromethane containing ethylene compounds, hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide is contacted with zeolite having an average pore size of 3.4 to 11 Å and an Si/Al ratio of 1.5 or less and/or a carbonaceous adsorbent having an average pore size of 3.4 to 11 Å. Thus, high-purity tetrafluoromethane can be obtained which is advantageous in industry and provides good profitability.

DESCRIPTION

METHOD FOR PURIFICATION OF TETRAFLUOROMETHANE
AND USE THEREOF

5

Cross-Reference to Related Application

This application is an application filed under 35 U.S.C. § 111(a) claiming benefit pursuant to 35 U.S.C. § 119(e)(1) of the filing date of the Provisional Application 60/230,704 filed July 9, 2000, pursuant to 35 § 111(b).

10

Technical Field

15

The present invention relates a method for the purification of tetrafluoromethane (hereinafter it may be referred to as "FC-14" or "CF₄") and a use of the purified tetrafluoromethane.

Background Art

20

FC-14 is used as an etching gas or a cleaning gas in, for example, the manufacturing of semiconductor devices, therefore, a high-purity product thereof is demanded.

For the production of FC-14, various methods have heretofore been proposed. Specifically the following methods, for example, are known:

25

- (1) a method of reacting dichlorodifluoromethane with hydrogen fluoride in the presence of a catalyst;
- (2) a method of reacting monochlorotrifluoromethane with hydrogen fluoride in the presence of a catalyst;
- (3) a method of reacting trifluoromethane with fluorine gas;
- (4) a method of reacting carbon with fluorine gas; and
- (5) a method of thermally decomposing tetrafluoroethylene.

30

35

However, these methods for producing FC-14 have a problem in that intermediates of FC-14 or by-products produced by the reaction or impurities derived from raw

- 2 -

materials form an azeotropic mixture or an azeotrope-like mixture with the objective FC-14 and the separation thereof is extremely difficult. To cope with this, for example, a purification method for treating FC-14 containing trifluoromethane (CHF_3), as an impurity, with zeolite or a carbonaceous adsorbent has been proposed (see, Japanese Patent No. 2,924,660).

Disclosure of Invention

Heretofore, however, an industrially advantageous method has not been known where FC-14 containing ethylene compounds, hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide, as impurities, is purified and thereby high-purity FC-14 almost free of these impurities can be obtained with good profitability.

The present invention has been made under these circumstances and the object of the present invention is to provide a purification method where FC-14 is contacted with an adsorbent to remove by adsorption those impurities and whereby high-purity FC-14 can be obtained in an industrially advantageous manner with good profitability.

As a result of extensive investigations to solve the above-described problems, the present inventors have found that, in a process for producing high-purity FC-14, when FC-14 containing ethylene compounds, hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide, as impurities, is contacted with an adsorbent comprising zeolite having a specific average pore size and a specific Si/Al ratio and/or a carbonaceous adsorbent (Molecular Sieving Carbon) having a specific average pore size, the impurities can be selectively adsorbed and removed and high-purity FC-14 almost free of impurities can be obtained. The present invention has been accomplished based on this finding.

Thus, the present invention provides a method for the purification of tetrafluoromethane and use of the purified tetrafluoromethane, described in (1) to (15)

- 3 -

below.

(1) A method for the purification of tetrafluoromethane, comprising contacting tetrafluoromethane containing one or more ethylene
5 compounds, one or more hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide, as impurities, with zeolite having an average pore size of 3.4 to 11 Å and an Si/Al ratio of 1.5 or less and/or a carbonaceous adsorbent having an average pore size of 3.4 to 11 Å to
10 reduce the amount of the impurities.

(2) The method as described in (1) above, wherein tetrafluoromethane containing the impurities is contacted with zeolite and/or the carbonaceous adsorbent in a liquid phase.

15 (3) The method as described in (1) or (2) above, wherein zeolite is at least one selected from the group consisting of MS-4A, MS-5A, MS-10X and MS-13X.

(4) The method as described in (1) or (2) above, wherein the carbonaceous adsorbent is Molecular Sieving Carbon 4A and/or Molecular Sieving Carbon 5A.
20

(5) The method as described in any one of (1) to (4) above, wherein the one or more ethylene compounds are selected from the group consisting of ethylene, fluoroethylene, difluoroethylene and tetrafluoroethylene.

25 (6) The method as described in (5) above, wherein the one or more ethylene compounds are ethylene and/or tetrafluoroethylene.

(7) The method as described in any one of (1) to (4) above, wherein the one or more hydrocarbon compounds are selected from the group consisting of methane, ethane
30 and propane.

(8) The method as described in (7) above, wherein the one or more hydrocarbon compounds are methane and/or ethane.

35 (9) The method as described in any one of (1) to (8) above, wherein the total content of the one or more ethylene compounds, the one or more hydrocarbon

- 4 -

compounds, carbon monoxide and carbon dioxide contained in the tetrafluoromethane is reduced to 3 ppm or less.

(10) The method as described in any one of (1) to (9) above, wherein the tetrafluoromethane containing one or more ethylene compounds, one or more hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide as impurities is produced by a direct fluorination method of reacting trifluoromethane with fluorine gas.

(11) The method as described in any one of (1) to (9) above, wherein the tetrafluoromethane containing one or more ethylene compounds, one or more hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide as impurities is produced by a direct fluorination method of reacting carbon with fluorine gas.

(12) A tetrafluoromethane product having a purity of 99.9997 mass% or more, which is obtained by performing the purification according to the method as described in any one of (1) to (11) above.

(13) An etching gas comprising the tetrafluoromethane product described in (12) above.

(14) A cleaning gas comprising the tetrafluoromethane product described in (12) above.

In summary, the present invention provides "a method for the purification of tetrafluoromethane, comprising contacting FC-14 containing one or more ethylene compounds, one or more hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide, as impurities, with zeolite having an average pore size of 3.4 to 11 Å and an Si/Al ratio of 1.5 or less and/or a carbonaceous adsorbent having an average pore size of 3.4 to 11 Å to reduce the amount of the impurities", "a tetrafluoromethane product having a purity of 99.9997 mass% or more, which is obtained by performing the purification according to the above-described method", and "an etching gas and a cleaning gas containing the above-described tetrafluoromethane product".

Best Mode for Carrying Out the Invention

- 5 -

For producing FC-14, for example, a method of reacting trifluoromethane with fluorine gas, a method of reacting carbon with fluorine gas and a method of thermally decomposing tetrafluoroethylene are known.

5 When these methods are used, FC-14 obtained contains one or more ethylene compounds, one or more hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide, as impurities, due to impurities in the raw materials, for example, organic trace impurities, trace oxygen, trace
10 water content or the like.

The ethylene compounds contained may be one or more compounds selected from ethylene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), monofluoroethylene ($\text{CH}_2=\text{CHF}$), difluoroethylene ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) and tetrafluoroethylene ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$).

15 The hydrocarbon compounds contained may be one or more compounds selected from methane (CH_4), ethane (C_2H_6) and propane (C_3H_8).

The boiling points of the objective FC-14 and those impurities under atmospheric pressure are shown in Table
20 1 below.

Table 1

Compound Name	Chemical Formula	Boiling Point (°C)
Carbon monoxide	CO	-191.5
Methane	CH_4	-161.5
FC-14	CF_4	-128
Ethylene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-103.7
Ethane	CH_3CH_3	-89
Difluoroethylene	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	-83
Carbon dioxide	CO_2	-78.5
Tetrafluoroethylene	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	-76.3
Monofluoroethylene	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	-72
Propane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-42.1

These impurities are very difficult to separate by a distillation operation because the objective FC-14 forms
25 an azeotrope-like mixture therewith or as seen from Table

1, the boiling points are approximated. To cope with this, in an ordinary distillation operation, the number of stages of the distillation tower is increased or the number of distillation towers is increased to reduce the impurities as much as possible, however, this is not profitable and, moreover, high-purity FC-14 almost free of these impurities can hardly be obtained.

In the present invention, for selectively adsorbing and removing these impurities in FC-14, zeolite having an average pore size of 3.4 to 11 Å and an Si/Al ratio of 1.5 or less and/or a carbonaceous adsorbent (Molecular Sieving Carbon) having an average pore size of 3.4 to 11 Å is used as the adsorbent. For measuring the average pore size, a gas adsorption process using Ar gas may be used.

Thus the adsorbent is (1) zeolite having an average pore size of 3.4 to 11 Å and an Si/Al ratio of 1.5 or less, (2) a carbonaceous adsorbent having an average pore size of 3.4 to 11 Å (Molecular Sieving Carbon) or (3) an adsorbent obtained by adding a carbonaceous adsorbent having an average pore size of 3.4 to 11 Å to zeolite having an average pore size of 3.4 Å to 11 Å and an Si/Al ratio of 1.5 or less. The Si/Al ratio as used herein is an atomic ratio.

Specific examples of the impurities in FC-14, which can be removed by using these adsorbents, may be unsaturated compounds such as ethylene, monofluoroethylene, difluoroethylene and tetrafluoroethylene, hydrocarbon compounds such as methane, ethane and propane, and oxygen-containing compounds such as carbon monoxide and carbon dioxide. As the impurities, preferred are ethylene, tetrafluoroethylene, methane, ethane, carbon monoxide and carbon dioxide, and more preferred are ethylene and ethane.

The difference in the molecular size between the objective FC-14 and these impurities is small, therefore,

- 7 -

selective adsorption and removal of the impurities in FC-14 can hardly be attained only by the difference in the molecular size. In the present invention, by taking account of polarity and pore size of the adsorbent, the following three kinds of adsorbents are used as an adsorbent which can selectively adsorb and remove the impurities.

The first adsorbent is zeolite having an average pore size of 3.4 to 11 Å and an Si/Al ratio of 1.5 or less. Specific examples thereof include MS-4A. MS-4A has an average pore size of about 3.5 Å and an Si/Al ratio of 1.0. By performing an adsorption operation using this zeolite, the contents of ethylene, tetrafluoroethylene, methane, ethane, carbon monoxide and carbon dioxide as impurities can be reduced. Depending on the kind of zeolite, the impurity content can be reduced even to 5 ppm or less and thereby, high-purity FC-14 can be obtained.

If zeolite having an average pore size of less than 3.4 Å, for example, a pore size of about 3.2 Å is used, a reduction in the impurity content cannot be verified, even where the Si/Al ratio is 1.5 or less.

Even when the Si/Al ratio is 1.5 or less, in the case of zeolite having an average pore size in excess of 11 Å, a reduction in the impurity content cannot be verified.

Furthermore, even when the average pore size is from 3.4 to 11 Å, in the case of zeolite having an Si/Al ratio in excess of 1.5, a reduction in the impurity content cannot be verified.

The second adsorbent is a carbonaceous adsorbent (Molecular Sieving Carbon) having an average pore size of 3.4 to 11 Å. For example, a carbonaceous adsorbent having an average pore size of about 4 Å, like the above-described zeolite, can reduce the impurity content to 5 ppm or less and thereby, high-purity FC-14 can be obtained.

However, in the case of a carbonaceous adsorbent having an average pore size in excess of 11 Å, reduction in the impurity content cannot be verified and, for example, in the case of activated carbon having an average pore size of about 35 Å, which is commonly used and exhibits strong adsorption activity, almost no reduction of impurities can be verified.

The third adsorbent is an adsorbent obtained by adding (mixing) a carbonaceous adsorbent (the second adsorbent) having an average pore size of 3.4 to 11 Å to zeolite (the first adsorbent) having an average pore size of 3.4 to 11 Å and preferably having an Si/Al ratio of 1.5 or less. Depending on the kind of this adsorbent, the impurity content can be reduced to even 3 ppm or less and thereby FC-14 having higher purity can be obtained. This is thought to occur because zeolite has an excellent function of adsorbing particularly carbon monoxide, carbon dioxide and the like, whereas the carbonaceous adsorbent has an excellent function of adsorbing particularly unsaturated compounds and the like, and when these two adsorbents are used in combination, an effect attributable to the combination use is brought out.

The above-described zeolite and carbonaceous adsorbent can be used alone but two or more kinds of the adsorbents may also be used in combination at a desired proportion. In the case of the third adsorbent, the mixing ratio between zeolite and the carbonaceous adsorbent may be varied according to the concentration of impurities.

The ethylene compounds, hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide as impurities contained in FC-14 are not particularly limited on the concentration, however, the concentration is preferably 0.1 mass% or less, more preferably 0.05 mass% or less.

In the case where impurities other than those described above, for example, perfluorocompounds such as FC-116 (CF_3CF_3) and FC-218 (C_3F_8) are intermixed in the

objective FC-14, the perfluorocompounds can be separated and removed by performing a distillation operation either before or after the step of treatment with the above-described adsorbent.

5 In the method for the purification of FC-14 according to the present invention, the method of contacting FC-14 containing impurities with an adsorbent is not limited and, for example, FC-14 containing
10 impurities may be contacted with the adsorbent in a gaseous phase, by gas-liquid contacting or in a liquid phase. Among these, the method of contacting FC-14 containing impurities with the adsorbent in a liquid phase is efficient and preferred.

 For contacting FC-14 containing impurities with the
15 adsorbent in a liquid phase, a known method such as batch system or continuous system may be used, however, industrially, a method of providing, for example, two units of fixed bed-type absorption towers may generally be employed and when one unit reaches its saturated
20 adsorption limit, the other unit is then used and the first unit is subjected to regeneration.

 At the time of contacting FC-14 containing
 impurities with an adsorbent, the treating temperature, the treated amount and the treating pressure are not
25 particularly limited, however, the treating temperature is preferably low and suitably from -50°C to +50°C. The treating pressure may suffice if, in the case of a liquid phase, the liquid phase can be maintained and in the case of a gaseous phase, the treating pressure is not
30 particularly limited.

 As described above, by using the purification method of the present invention, ethylene compounds, hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide contained in FC-14 can be effectively adsorbed and
35 removed and thereby high-purity FC-14 can be obtained. The purity of FC-14 obtained is 99.9997 mass% or more and for the analysis of FC-14 products having a purity of

- 10 -

99.9997 mass% or more, (1) gas chromatography (GC) using TCD method, FID method (each including the precut method) or ECD method, or (2) an analysis instrument such as gas chromatography mass spectrometer (GC-MS) may be used.

5 The obtained high-purity FC-14 can be used as an etching gas at the etching step in a process of producing a semiconductor device. Furthermore, the high-purity FC-14 can be used as a cleaning gas at a cleaning step in a process of producing a semiconductor device. In a
10 production process of a semiconductor device such as LSI and TFT, a thin or thick film is formed using a CVD method, a sputtering method or a vapor deposition method and the film is etched to form a circuit pattern. In an apparatus for forming the thin or thick film, cleaning is
15 performed to remove unnecessary deposits accumulated on the inner wall of the apparatus, jig and the like, because unnecessary deposits cause generation of particles and must be removed occasionally to produce a good-quality film.

20 In the etching by the use of FC-14, the etching may be performed under various dry etching conditions such as plasma etching and microwave etching, and FC-14 may be used by mixing it with an inert gas such as He, N₂ and Ar, or with a gas such as HCl, O₂ and H₂, at an
25 appropriate proportion.

 The present invention is further illustrated below by referring to the Examples and Comparative Examples, however, the present invention should not be construed as being limited to these examples.

30 Raw Material Example 1 of FC-14

 Carbon was reacted with fluorine gas in the presence of a diluting gas, unreacted fluorine gas was removed, and the product gas rich in FC-14 was purified by fractional distillation according to a conventional
35 method. Then, the product gas was analyzed by gas chromatography, as a result, the obtained FC-14 had the composition shown in Table 2 below.

Table 2

Compound Name	Chemical Formula	Purity (mass%)
FC-14	CF ₄	99.9688
Carbon monoxide	CO	0.0006
Carbon dioxide	CO ₂	0.0056
Methane	CH ₄	0.0012
Ethylene	CH ₂ =CH ₂	0.0112
Tetrafluoroethylene	CF ₂ =CF ₂	0.0028
Ethane	CH ₃ CH ₃	0.0098

Raw Material Example 2 of FC-14

5 Difluoromethane (CH₂F₂) was reacted with fluorine gas in the presence of a diluting gas, then the reacted gas was introduced into an alkali cleaning tower to remove hydrogen fluoride generated and the slight amount of unreacted fluorine gas. The product gas rich in FC-14 was purified by fractional distillation according to a known method and analyzed by gas chromatography, as a result, the obtained FC-14 had the composition shown in Table 3 below.

Table 3

Compound Name	Chemical Formula	Purity (mass%)
FC-14	CF ₄	99.9722
Carbon monoxide	CO	0.0005
Carbon dioxide	CO ₂	0.0025
Methane	CH ₄	0.0004
Monofluoroethylene	CH ₂ =CHF	0.0056
Difluoroethylene	CH ₂ =CF ₂	0.0038
Tetrafluoroethylene	CF ₂ =CF ₂	0.0108
Trifluoromethane	CHF ₃	0.0042

15 Example 1

Into a 200 ml stainless steel cylinder, 20 g of zeolite (Molecular Sieves 4A, produced by Union Showa K.K., average pore size: 3.5 Å, Si/Al ratio: 1) was filled and vacuum dried, then about 70 g of FC-14 of Raw

- 12 -

Material Example 1 was filled while cooling the cylinder, and the contents were occasionally stirred while keeping the temperature at -20°C. After about 8 hours, the liquid phase part was analyzed by gas chromatography.

5 The analysis results are shown in Table 4 below.

Table 4

Compound Name	Chemical Formula	Purity (mass%)
FC-14	CF ₄	99.9992
Carbon monoxide	CO	<0.0001
Carbon dioxide	CO ₂	<0.0001
Methane	CH ₄	<0.0001
Ethylene	CH ₂ =CH ₂	<0.0001
Tetrafluoroethylene	CF ₂ =CF ₂	0.0003
Ethane	CH ₃ CH ₃	0.0001

As is apparent from the results in Table 4, by using zeolite having an average pore size of 3.5 Å and an Si/Al ratio of 1 as the adsorbent, the amount of impurities in FC-14 can be reduced and the impurity content can be reduced to 10 ppm or less.

10

Example 2

Into a 200 ml stainless steel cylinder, 20 g of zeolite (Molecular Sieves 13X, produced by Union Showa K.K., average pore size: 10 Å, Si/Al ratio: 1.23) was filled and vacuum dried, then about 70 g of FC-14 of Raw Material Example 1 was filled while cooling the cylinder, and the contents were occasionally stirred at room temperature (about 18°C). After about 8 hours, the liquid phase part was analyzed by gas chromatography. The analysis results are shown in Table 5 below.

15

20

Table 5

Compound Name	Chemical Formula	Purity (mass%)
FC-14	CF ₄	99.9991
Carbon monoxide	CO	<0.0001
Carbon dioxide	CO ₂	<0.0001
Methane	CH ₄	<0.0001
Ethylene	CH ₂ =CH ₂	0.0003
Tetrafluoroethylene	CF ₂ =CF ₂	0.0002
Ethane	CH ₃ CH ₃	0.0001

As is apparent from the results in Table 5, by using zeolite having an average pore size of 10 Å and an Si/Al ratio of 1.23 as the adsorbent, the amount of impurities in FC-14 can be reduced and the impurity content can be reduced to 10 ppm or less.

Example 3

Into a 200 ml stainless steel cylinder, 20 g of carbonaceous adsorbent (Molecular Sieving Carbon, produced by Takeda Yakuhin Kogyo K.K., average pore size: 4 Å) was filled and vacuum dried, then about 70 g of FC-14 of Raw Material Example 2 was filled while cooling the cylinder, and the contents were occasionally stirred at room temperature (about 18°C). After about 8 hours, the liquid phase part was analyzed by gas chromatography. The analysis results are shown in Table 6 below.

Table 6

Compound Name	Chemical Formula	Purity (mass%)
FC-14	CF ₄	99.9992
Carbon monoxide	CO	0.0001
Carbon dioxide	CO ₂	0.0002
Methane	CH ₄	0.0001
Monofluoroethylene	CH ₂ =CHF	<0.0001
Difluoroethylene	CH ₂ =CF ₂	<0.0001
Tetrafluoroethylene	CF ₂ =CF ₂	<0.0001
Trifluoromethane	CHF ₃	0.0001

- 14 -

As is apparent from the results in Table 6, by using a carbonaceous adsorbent having an average pore size of 4 Å (Molecular Sieving Carbon) as an adsorbent, the amount of impurities in FC-14 can be reduced and the impurity content can be reduced to 10 ppm or less.

Example 4

Into a 200 ml stainless steel cylinder, 15 g of zeolite (Molecular Sieves 4A, produced by Union Showa K.K., average pore size: 3.5 Å, Si/Al ratio: 1) mixed with 15 g of a carbonaceous adsorbent (Molecular Sieving Carbon, produced by Takeda Yakuhin Kogyo K.K.: average pore size of 4 Å) was filled and vacuum dried, then about 70 g of FC-14 of Raw Material Example 1 was filled while cooling the cylinder, and the contents were occasionally stirred at room temperature (about 18°C). After about 8 hours, the liquid phase part was analyzed by gas chromatography. The analysis results are shown in Table 7 below.

Table 7

Compound Name	Chemical Formula	Purity (mass%)
FC-14	CF ₄	99.9994
Carbon monoxide	CO	<0.0001
Carbon dioxide	CO ₂	<0.0001
Methane	CH ₄	<0.0001
Ethylene	CH ₂ =CH ₂	<0.0001
Tetrafluoroethylene	CF ₂ =CF ₂	<0.0001
Ethane	CH ₃ CH ₃	<0.0001

To determine the content of trace impurities, microanalysis was performed by gas chromatography using TCD method, FID method (including precut method) or ECD method, or by an analysis instrument such as gas chromatography mass spectrometer (GC/MS), and from the values obtained, the purity was calculated. The results are shown in Table 8.

- 15 -

Table 8

Compound Name	Chemical Formula	Purity (mass%)
FC-14	CF ₄	99.9998
Carbon monoxide	CO	<0.4 ppm
Carbon dioxide	CO ₂	<0.4 ppm
Methane	CH ₄	<0.3 ppm
Ethylene	CH ₂ =CH ₂	<0.1 ppm
Tetrafluoroethylene	CF ₂ =CF ₂	<0.2 ppm
Ethane	CH ₃ CH ₃	<0.2 ppm

As is apparent from the results in Table 8, the purity of the FC-14 obtained is 99.9997 mass% or more.

5 Comparative Example 1

Into a 200 ml stainless steel cylinder, 20 g of zeolite (Molecular Sieves XH-9, produced by Union Showa K.K., average pore size: 3.2 Å, Si/Al ratio: 1) was filled and vacuum dried, then about 70 g of FC-14 of Raw
10 Material Example 1 was filled while cooling the cylinder, and the contents were occasionally stirred at room temperature (about 18°C). After about 8 hours, the liquid phase part was analyzed by gas chromatography. The analysis results are shown in Table 9 below.

15

Table 9

Compound Name	Chemical Formula	Purity (mass%)
FC-14	CF ₄	99.9698
Carbon monoxide	CO	0.0004
Carbon dioxide	CO ₂	0.0051
Methane	CH ₄	0.0012
Ethylene	CH ₂ =CH ₂	0.0111
Tetrafluoroethylene	CF ₂ =CF ₂	0.0027
Ethane	CH ₃ CH ₃	0.0097

As is apparent from the results in Table 9, even when the Si/Al ratio is 1, if the average pore size of zeolite is less than 3.4 Å, almost no reduction in
20 impurities can be verified.

Comparative Example 2

Into a 200 ml stainless steel cylinder, 20 g of zeolite (H-ZSM-5, produced by N.E. Chemcat K.K., average pore size: 6 Å, Si/Al ratio: 75) was filled and vacuum dried, then about 70 g of FC-14 of Raw Material Example 1 was filled while cooling the cylinder, and the contents were occasionally stirred at room temperature (about 18°C). After about 8 hours, the liquid phase part was analyzed by gas chromatography. The analysis results are shown in Table 10 below.

Table 10

Compound Name	Chemical Formula	Purity (mass%)
FC-14	CF ₄	99.9733
Carbon monoxide	CO	0.0003
Carbon dioxide	CO ₂	0.0047
Methane	CH ₄	0.0009
Ethylene	CH ₂ =CH ₂	0.0098
Tetrafluoroethylene	CF ₂ =CF ₂	0.0021
Ethane	CH ₃ CH ₃	0.0089

As is apparent from the results in Table 10, even when the average pore size is 6 Å, if the Si/Al ratio of zeolite exceeds 1.5, almost no reduction of impurities can be verified.

Comparative Example 3

Into a 200 ml stainless steel cylinder, 20 g of a carbonaceous adsorbent (activated carbon, Particulate SHIROSAGI KL, produced by Takeda Yakuhin Kogyo K.K., average pore size: 35 Å) was filled and vacuum dried, then about 70 g of FC-14 of Raw Material Example 2 was filled while cooling the cylinder, and the contents were occasionally stirred at room temperature (about 18°C). After about 8 hours, the liquid phase part was analyzed by gas chromatography. The analysis results are shown in Table 11 below.

Table 11

Compound Name	Chemical Formula	Purity (mass%)
FC-14	CF ₄	99.9795
Carbon monoxide	CO	0.0004
Carbon dioxide	CO ₂	0.0021
Methane	CH ₄	0.0003
Monofluoroethylene	CH ₂ =CHF	0.0038
Difluoroethylene	CH ₂ =CF ₂	0.0026
Tetrafluoroethylene	CF ₂ =CF ₂	0.0079
Trifluoromethane	CHF ₃	0.0034

As is apparent from the results in Table 11, with a carbonaceous adsorbent having an average pore size in excess of 11 Å, reduction of impurities cannot be verified.

Industrial Applicability

According to the present invention, the amount of impurities contained in tetrafluoromethane which had been heretofore very difficult to remove, particularly ethylene compounds, hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide can be reduced. The high-purity tetrafluoromethane, after purification, can be used as an etching gas or a cleaning gas.

- 18 -

CLAIMS

1. A method for the purification of tetrafluoro-
methane, comprising contacting tetrafluoromethane
containing one or more ethylene compounds, one or more
5 hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon
dioxide as impurities with zeolite having an average pore
size of 3.4 to 11 Å and an Si/Al ratio of 1.5 or less
and/or a carbonaceous adsorbent having an average pore
size of 3.4 to 11 Å to reduce the amount of said
10 impurities.

2. The method as claimed in claim 1, wherein
tetrafluoromethane containing said impurities is
contacted with zeolite and/or the carbonaceous adsorbent
in a liquid phase.

15 3. The method as claimed in claim 1 or 2, wherein
zeolite is at least one selected from the group
consisting of MS-4A, MS-5A, MS-10X and MS-13X.

20 4. The method as claimed in claim 1 or 2, wherein
the carbonaceous adsorbent is Molecular Sieving Carbon 4A
and/or Molecular Sieving Carbon 5A.

5. The method as claimed in any one of claims 1 to
4, wherein the one or more ethylene compounds are
selected from the group consisting of ethylene,
fluoroethylene, difluoroethylene and tetrafluoroethylene.

25 6. The method as claimed in claim 5, wherein the
one or more ethylene compounds are ethylene and/or
tetrafluoroethylene.

30 7. The method as claimed in any one of claims 1 to
4, wherein the one or more hydrocarbon compounds are
selected from the group consisting of methane, ethane and
propane.

8. The method as claimed in claim 7, wherein the
one or more hydrocarbon compounds are methane and/or
ethane.

35 9. The method as claimed in any one of claims 1 to
8, wherein the total content of the one or more ethylene
compounds, the one or more hydrocarbon compounds, carbon

- 19 -

monoxide and carbon dioxide contained in the tetrafluoromethane is reduced to 3 ppm or less.

10. The method as claimed in any one of claims 1 to 9, wherein the tetrafluoromethane containing one or more ethylene compounds, one or more hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide as impurities is produced by a direct fluorination method of reacting trifluoromethane with fluorine gas.

11. The method as claimed in any one of claims 1 to 9, wherein the tetrafluoromethane containing one or more ethylene compounds, one or more hydrocarbon compounds, carbon monoxide and/or carbon dioxide as impurities is produced by a direct fluorination method of reacting carbon with fluorine gas.

12. A tetrafluoromethane product having a purity of 99.9997 mass% or more, which is obtained by performing the purification according to the method described in any one of claims 1 to 11.

13. An etching gas comprising the tetrafluoromethane product described in claim 12.

14. A cleaning gas comprising the tetrafluoromethane product described in claim 12.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/75330 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: F16G 1/06, 5/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03664

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. März 2001 (30.03.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 16 351.3 3. April 2000 (03.04.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CONTITECH ANTRIEBSSYSTEME GMBH
[DE/DE]; Vahrenwalder Str. 9, 30165 Hannover (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TEVES, Rein-
hard [DE/DE]; Kurze Wende 4, 30926 Seelze (DE).

WOLTERS, Jörg [DE/DE]; Goethestr. 7, 30827 Garbsen
(DE). MAHNKEN, Klaus-Lüder [DE/DE]; Im Dreieck
14, 27367 Ahausen (DE). NAU, Joachim [DE/DE]; Roon-
strasse 13, 30163 Hannover (DE). MOSES, Reinhold
[DE/DE]; Elisabethstr. 4, 37632 Eimen (DE). NONNAST,
Tobias [DE/DE]; Steinkamp 3, 30890 Barsinghausen
(DE). GREYDANUS, Ymte [DE/DE]; Glockenwiese 1,
30890 Barsinghausen (DE).

(74) Anwalt: SCHNEIDER, Egon; i. Fa. Continental Ak-
tiengesellschaft, Postfach 169, 30001 Hannover (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

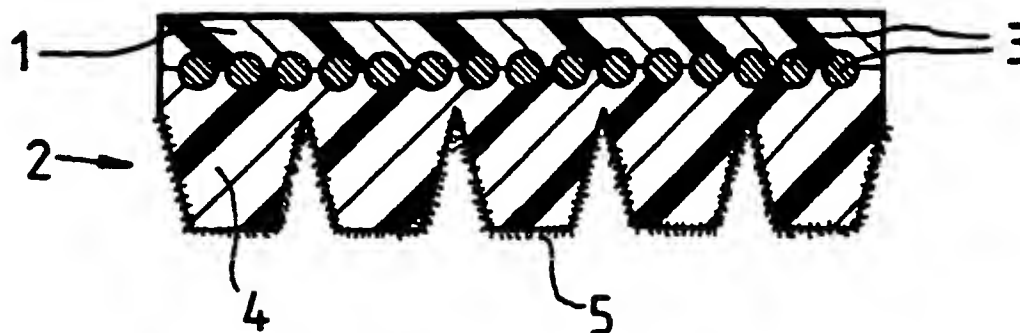
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FRICTIONALLY ENGAGED DRIVING BELT

(54) Bezeichnung: REIBSCHLÜSSIGER TREIBRIEMEN



(57) Abstract: The invention relates to a frictionally engaged driving belt having a base body (2) and a cover layer (1) that consists of rubber or a rubber-like synthetic material which is provided with a tractive support layer (3) that is embedded into the rubber or the rubber-like synthetic material. The aim of the invention is to prevent or reduce the generation of noise in drives of the belts. Only the surface or a portion of the surface, preferably the motion-transferring part of the surface, pertaining to the driving belt is provided with a flocking material consisting of short aramide fibres (5). A portion of said aramide fibres (5) is integrated into the surface only with a partial length of each individual fibre.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen reibschlüssigen Treibriemen mit einem Grundkörper (2) und einer Decklage (1) aus Gummi oder gummiähnlichem Kunststoff, der eine in den Gummi oder den gummiähnlichen Kunststoff eingebettete Zugträgerlage (3) aufweist. Zur Verhinderung oder Verminderung der Geräuschentwicklung in Riementrieben wird vorgeschlagen, dass nur die Oberfläche oder ein Teil der Oberfläche des Treibriemens, bevorzugt der bewegungsübertragende Teil der Oberfläche, mit einem Beflockungsmaterial aus kurzen Aramidfasern (5) versehen ist, wobei ein Teil der Aramidfasern (5) nur mit einer Teillänge jeder einzelnen Faser in die Oberfläche eingebunden ist.

WO 01/75330 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

5

Reibschlüssiger Treibriemen

Die Erfindung betrifft einen reibschlüssigen Treibriemen mit einem Grundkörper und einer
Decklage aus Gummi oder gummiähnlichem Kunststoff, der eine in den Gummi oder den
10 gummiähnlichen Kunststoff eingebettete Zugträgerlage aufweist.

An reibschlüssige Treibriemen oder Kraftübertragungsriemen, wie z. B. Flachriemen,
Keilriemen, Keilrippenriemen oder flankenoffene gezahnte Keilriemen, die im Allgemeinen
dort eingesetzt werden, wo große Übersetzungsverhältnisse realisiert werden müssen,
15 werden hohe Anforderungen hinsichtlich Verschleißfestigkeit, Geräusch und dynamischer
Belastbarkeit gestellt. So dienen Treibriemen z. B. zur Kraftübertragung in
Einsatzbereichen von Büromaschinen bis hin zu schwersten Maschinenbuantrieben.
Treibriemen werden in vielfältigen Ausführungen auch in der Kraftfahrzeugen verwendet
und zwar besonders dort, wo es auf eine Entkopplung von Schwingungen des
20 antreibenden Aggregates und des abtreibenden Aggregates ankommt. Keilrippenriemen
werden beispielsweise im Kraftfahrzeug zum Antrieb des Stromgenerators (Alternators)
eingesetzt. Keilrippenriemen bieten dabei den Vorteil, dass sie die hohe Flexibilität des
Flachriemens mit der effizienten Leistungsübertragung des Keilriemens verbinden und
auch in kompliziertesten Antriebskonstruktionen mit Gegenbiegung durch Umlenk- und
25 Rückenspannrollen eingesetzt werden können.

In Antriebselementen werden die Außenflächen der Riemen unterschiedlichsten
Witterungs- und Betriebsmedieneinflüssen unterworfen. Trotz dieser Einflüsse sollen die
Riemen eine lange Lebensdauer aufweisen und gleichzeitig sollen die Laufgeräusche vor
30 allem im Kraftfahrzeug- und Hausgüterindusbereich vermindert werden. Geräusche
entstehen bei Antriebselementen, bei denen Riemen mittels Reibschluß für die
Kraftübertragung sorgen, oftmals, wenn z. B. bei feuchter, kalter Witterung im
Reibverhalten zwischen Riemenoberfläche und Antriebsscheibe Reibverhältnisse
auftreten, die quietschende Töne durch Oszillation oder Vibration hervorrufen. Diese
35 Geräusche können durch unterschiedliche Maßnahmen verhindert oder gedämmt werden.

Um die Geräuschentwicklung bei reibschlüssigen Treibriemen zu vermindern, sind je nach Herstellungsverfahren schon unterschiedliche Wege vorgeschlagen worden. Geht man z. B. von den Herstellungsverfahren für Keilrippenriemen aus, bei denen sich im Wesentlichen zwei Herstellungsverfahren, das Schleifverfahren und das Formverfahren, durchgesetzt haben, so ist es bekannt, zur Verringerung der Geräuschentwicklung des Riemens auf der Riemenscheibe in die Kautschukmischung, die die Rippen bildet, Fasern einzumischen.

Das Schleifverfahren für Riemen mit faserhaltigen Mischungen ist z. B. aus der EP 642 886 A1 bekannt. Beim Schleifverfahren werden zuerst Riemenrohlinge hergestellt und vulkanisiert, die eine glatte äußere Oberfläche haben. Anschließend werden die Rippen in die vulkanisierte Riemenoberfläche eingeschliffen. Durch die Kalanderverfahren während der Herstellung der Mischungenplatten für die Riemen sind die der Mischung zugesetzten Fasern bevorzugt quer zur Riemenumlaufrichtung ausgerichtet. Im Schleifprozeß werden dann die Rippen so herausgeschliffen, dass Faserspitzen aus der Mischungsoberfläche herausragen. Für das Einmischen in Kautschukmischung können als Fasermaterialien beispielsweise Baumwolle, Polyester, Polyamide, wie z. B. Nylon, oder Aramide verwendet werden. Das günstige Geräuschverhalten derartiger Riemen bleibt häufig nicht über die gesamte Lebensdauer der Riemen erhalten, da sich die Rippenoberflächen auf den Scheiben glattschleifen und dann keine herausragenden Fasern mehr verbleiben, die die günstigen Reibbedingungen und eine Geräuschverminderung bewirken.

Beim Schleifverfahren wird ein großer Teil der oft sehr teuren faserverstärkten Mischung als Schleifabfall verworfen. Die Alternative zum Schleifverfahren ist daher das ökologisch und ökonomisch fortschrittlichere Formverfahren zur Herstellung von Keilrippenriemen, das zudem präziser ist als das Schleifverfahren. Hierbei werden beim Vulkanisationsvorgang die Rippen in eine im Wesentlichen glatte Platte des unvulkanisierten Riemenrohlings eingepreßt. Auch beim Formverfahren können Fasern mit in die Kautschukmischung, die die Rippen bildet, eingemischt und in dieser mit einvulkanisiert werden, wie es beispielsweise in der US 5,904,630 offenbart ist. Die Fasern folgen dabei im Inneren der Rippen der Rippenkontur. Zusätzlich ist es aus der US 5,904,630 bekannt, die Rippen des nach dem Formverfahren hergestellten Riemens noch oberflächlich anzuschleifen, um die in der Mischung verteilten Fasern herauszuarbeiten und damit eine Oberfläche mit herausragenden Fasern zu erzielen. Die Haltbarkeit dieser geräuschvermindernden Schicht ist vergleichbar mit der beim herkömmlichen Schleifverfahren erzeugten.

Beiden Verfahren gemeinsam ist, dass die oftmals teuren Fasern in der gesamten Dicke des Rippengummis vorhanden sind, obwohl sie nur an der Oberfläche benötigt werden. Außerdem kann die Dichte der Fasern bedingt durch die gewünschten Eigenschaften einer Riemenmischung, wie Flexibilität oder Verarbeitbarkeit, nicht beliebig erhöht werden. Typische Werte für den Faseranteil in einer Riemenmischung liegen bei 2 bis 30 Gewichtsteilen Fasern pro 100 Gewichtsteile Gesamtelastomer. Effektiver ist es hingegen die Fasern nur dort zu platzieren, wo sie auch benötigt werden, nämlich an den Rippenoberflächen. Es werden daher derzeit Riemen hergestellt, bei denen auf die Kautschukmischungsplatte für die Rippen eine Haftschrift aufgebracht wird, auf welche wiederum kurze Fasern in einem Beschichtungsvorgang aufgebracht werden, wie es beispielsweise in der US 3,190,137 offenbart ist. Die Fasern bewirken durch die konzentrierte Aufbringung in einer dünnen Schicht eine effektive Geräuschverminderung und gleichzeitig bewirken sie in den meisten Fällen eine Abriebsverbesserung. Verwendet werden im Allgemeinen Schichten aus kurzen Baumwollfasern, die einen guten Kompromiß aus Kosten und Geräuschverminderung zeigen. Wolle ist bei den vorliegenden thermischen Beanspruchungen nicht geeignet. Für Synthesefasern wie aliphatische Polyester, z. B. auf Basis von Polyethylenterephthalat oder Polyethylnaphthenat, Polyamid 6 oder Polyamid 6.6 wurde kein positiver Einfluß auf das Geräuschverhalten gefunden, so dass diese Fasern für eine Geräuschverminderung nicht sinnvoll einsetzbar sind. Die glatten Oberflächen dieser Synthesefasern scheinen dafür verantwortlich zu sein, dass offensichtlich keine befriedigenden positiven Beeinflussungen der Reibverhältnisse und der Geräuschdämmung bewirkt werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, reibschlüssige Treibriemen bereitzustellen, die in Riementrieben eine Geräuschentwicklung verhindern oder vermindern.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, dass nur die Oberfläche oder ein Teil der Oberfläche des Treibriemens, bevorzugt der bewegungsübertragende Teil der Oberfläche, mit einem Beflockungsmaterial aus kurzen Aramidfasern versehen ist, wobei ein Teil der Aramidfasern, vorzugsweise die überwiegende Anzahl der Aramidfasern, nur mit einer Teillänge jeder einzelnen Faser in die Oberfläche eingebunden ist.

Überraschender Weise wurde festgestellt, dass Aramidfasern, bei denen es sich bekanntlich um Synthesefasern handelt, die Entstehung von Geräuschen sehr gut

verhindern bzw. eine sehr gute geräuschliche Dämmung bewirken. Dieses positive Verhalten ist offenbar besonders ausgeprägt, wenn die Aramidfasern konzentriert auf der Oberfläche des Riemens zum Liegen kommen. Denn ein Riemen, der nach dem Schleifverfahren hergestellt ist oder dessen Oberfläche nach der Herstellung mit dem Formverfahren angeschliffen wird und der in die Rippenmischung eingearbeitete Aramidfasern enthält, zeigte kein besseres Geräuschverhalten, als ein Riemen mit Fasern aus einem anderen Material. Die eingearbeiteten Aramidfasern bewirken im Vergleich zu anderen eingearbeiteten Fasern lediglich eine Verbesserung der Abriebverhaltens durch gut abriebbeständige Faserspitzen.

Bei den erfindungsgemäßen Treibriemen kann es sich um z. B. Flachriemen, Keilriemen, Keilrippenriemen oder flankenoffene gezahnte Keilriemen handeln, wobei die gesamte Oberfläche der Treibriemen mit dem Beflockungsmaterial aus kurzen Aramidfasern versehen sein kann. Der positive Einfluß der Beschichtung mit Aramidfasern macht sich aber besonders dort bemerkbar, wo der Riemen mit Scheiben, Rollen oder Rädern direkt in Berührung kommt und wo Oszillation und Vibration entstehen können. Der Riemen kann beispielsweise auf seinem Rücken mit dem Beflockungsmaterial aus kurzen Aramidfasern versehen sein, da er mit dem Riemenrücken häufig an Spann- oder Umlenkrollen vorbeiläuft. Besonders vorteilhaft ist es allerdings, wenn der Riemen an seinem bewegungsübertragende Teil der Oberfläche mit den Aramidfasern beflockt ist, da sich bei diesem Teil der Oberfläche unterschiedliche Reibverhältnisse mit daraus resultierenden Geräuschen (Quietschen) besonders stark bemerkbar machen. Unter der beflockten Oberfläche kann sich gegebenenfalls noch ein gummiertes Armierungsgewebe (Ummantelungsgewebe) befinden, welches den Riemen zusätzlich vor Abrieb schützt und bereits einen gewissen positiven Einfluß auf Reibverhalten und Geräusch hat.

Die erfindungsgemäßen Treibriemen können durch ökologisch und ökonomisch günstige Formverfahren hergestellt werden, es muß kein Material abgeschliffen werden.

Da in die Mischung keine Fasern eingearbeitet werden müssen, kann man eine höhere Gesamtflexibilität der Mischung als bei Faser enthaltenden Mischungen erzielen.

Die Verwendung von Aramidfasern bietet gegenüber der Verwendung von Baumwollfasern den Vorteil, dass Aramidfasern kein Wasser aufnehmen, also nicht quellen. Das Reibverhalten eines mit Aramidfasern versehenen Riemens ist damit wesentlich unabhängiger vom Feuchtegehalt der Umgebung.

Die Aramidfasern weisen vorteilhafterweise eine Länge von 0,1 bis 6 mm und einen Durchmesser von 5 bis 25 μm auf. Sind die Fasern länger und dünner, ergeben sich Verarbeitungsprobleme, da die Fasern in watteähnlicher Form verklumpen und nicht für die Beflockung gleichmäßig dosiert werden können. Überschreitet die Faserlänge im Falle eines Keilrippenriemens etwa den drei- bis vierfachen Rippenabstand, so kann es zu Ausformungsproblemen in der Rippenfertigung kommen. Außerdem haben sich Faserlängen im angegebenen Bereich für die Verankerung als optimal herausgestellt. Kürzere Fasern dringen nicht genügend in die Haftschrift ein und liegen quasi wie ein Pulver auf der zu beflockenden Oberfläche. Zu lange Fasern dringen zwar genügend ein, sind aber durch das ungünstige Verhältnis von eingebundener zu nicht eingebundener Faserlänge leicht festhaltbar oder einklemmbar und werden im Betrieb des Riemen leichter herausgezogen oder –gerissen.

Es können sowohl gemahlene (Mahlflock) als auch geschnittene Fasern (Schnittflock) verwendet werden.

Für die Aufbringung der kurzen Aramidfasern wird die Riemenoberfläche des unvulkanisierten Riemen durch Anquellen mit einem Lösungsmittel oder durch das vorherige Auftragen eines Klebstoffs oder einer Haftlösung so präpariert, dass die Fasern auf der Oberfläche haften können. Die Fasern werden dann mechanisch durch Aufstreuen, Blasen oder Rütteln oder mit Hilfe eines elektrischen Feldes oder durch Kombinationen der Methoden aufgebracht. Bei der Beflockung mit Hilfe eines elektrischen Feldes, auch elektrostatische Beflockung genannt, werden die Fasern durch eine Hochspannungselektrode aufgeladen, ausgerichtet und beschleunigt und fliegen entsprechend der Feldlinien zum Gegenpol, der zu beflockenden Oberfläche. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass die Fasern beim Beflockungsvorgang gleichmäßig und im Wesentlichen senkrecht auf der Oberfläche zum Liegen kommen. Außerdem werden die Fasern im elektrischen Feld stark beschleunigt, dadurch dringen sie tiefer in die Oberfläche ein, was wiederum eine bessere Verankerung bewirkt. Man kann durch die im Wesentlichen senkrecht in der Oberfläche stehenden Fasern eine sehr große Beflockungsdichte erzielen.

Damit eine elektrostatische Beflockung effektiv durchgeführt werden kann, hat es sich als sinnvoll erwiesen, die im unbehandelten Zustand nicht leitenden Aramidfasern mit einer antistatischen oder elektrisch leitfähigen Beschichtung (Präparation, Ausrüstung) zu versehen. Auf diese Weise können die Fasern schnell Ladungen aufnehmen und abgeben.

Als Aramide für die Beflockungsfasern können sowohl Copolymerisate aus im Wesentlichen Terephthalsäure und p-Phenylendiamin (Para-Aramide), z. B. Kevlar® oder Twaron®, als auch Copolymerisate aus im Wesentlichen m-Phenylendiamin und Isophthalsäure (Meta-Aramide), z. B. Nomex®, verwendet werden. In die Copolymerisate können aber auch weitere Monomere mit einpolymerisiert sein. So können auch Terpolymerisate aus Terephthalsäure, p-Phenylendiamin und weiteren Monomeren wie z. B. Technora® angewendet werden. Copolymerisate aus Terephthalsäure und p-Phenylendiamin wie Kevlar® oder Twaron® bieten gute Steifigkeiten der Fasern und damit gute Geräuschdämmungen. Diese Materialien sind jedoch dynamisch nicht so dauerhaft, da sie unter extremer dynamischer Belastung brechen können. Meta-Aramide wie Nomex sind wesentlich dauerhafter und dynamisch stabiler, bilden aber wegen höherer Flexibilität geringere Geräuschdämmung; sie bieten darüber hinaus den Vorteil einfärbbar zu sein und die eher unansehnlich gelbe Farbe zu vermeiden, die Riemen auf Basis Kevlar®, Twaron® oder Technora® aufweisen. Terpolymerisate aus Terephthalsäure, p-Phenylendiamin und weiteren Monomeren wie Technora® sind in den beiden Haupteigenschaften Flexibilität und Beständigkeit unter dynamischer Belastung zwischen den reinen Meta- und Para-Aramideneinzuordnen.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung weist der Treibriemen oder weisen Teile des Treibriemens eine Polymer enthaltende, äußere Beschichtung auf, die durch einen Vulkanisationsprozeß mit dem Gummi oder gummiähnlichen Kunststoff des Grundkörpers und/oder der Decklage fest verbunden und/oder vernetzt ist, und ein Teil der Aramidfasern ist in diese Beschichtung nur mit einer Teillänge jeder einzelnen Faser eingebunden. Die Polymer enthaltende, äußere Beschichtung wirkt als Klebstoff für die Fasern und bietet zusätzlich den Vorteil, dass sie durch die innige Verbindung mit dem Gummi oder gummiähnlichen Kunststoff des Riemens die Fasern äußerst fest mit der Riemenoberfläche verbindet. Bei dieser Polymer enthaltenden Beschichtung kann es sich beispielsweise um Kautschuklösungen, Urethansysteme oder Systeme auf Basis von Cyanacrylat in organischen Lösungsmitteln handeln. Diese polymerhaltigen Beschichtungslösungen sind solche, die geeignete Polymere entweder allein oder mit Füllstoffen und Vulkanisationssystemen versehen enthalten. Vorzugsweise wählt man für Beschichtungslösungen solche, die gute Anbindung an die zu beschichtende Kautschukmischung ergeben. Solchen Lösungen werden häufig Haftsysteme zugesetzt, die die Anhaftung zwischen der Beschichtungslösung und der darunterliegenden Mischung aber auch zu den Fasern gewährleisten. Haftsysteme sind vorzugsweise

modifizierte Phenolharze oder Resorcinharze, die als Härter Formaldehyd-spendersysteme wie Hexamethoxymethylmelamine oder Urotropine enthalten.

Haftlösungen für solche Einsätze sind bevorzugt mit Vulkanisationssystemen auf Schwefel- oder Peroxidbasis versehen. Schwefelsysteme enthalten dann Beschleuniger auf Sulfenamid-, Dithiocarbamat-, Guanidin- oder Thiurambasis oder anderen Systeme, Peroxidsysteme können Salze oder Ester polymerisierter ungesättigter organischer Säuren wie Acrylsäure oder Methacrylsäure enthalten.

Außerdem kann die Polymer enthaltende Beschichtung so beschaffen sein, dass der Riemen dadurch hinsichtlich weiterer relevanter Eigenschaften verbessert wird. So können z. B. der Abrieb und damit die Lebensdauer, das Reibverhalten und auch das Geräuschverhalten zusätzlich positiv beeinflusst werden. Dies kann z. B. dadurch geschehen, dass die Polymer enthaltende, äußere Beschichtung Fluorpolymere aufweist. Die Fluorpolymere können besonders das Gleitverhalten von Oberflächen beeinflussen und sind äußerst inert und abriebbeständig. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird Polytetrafluorethylen (PTFE) als Fluorpolymer eingesetzt. Bessere Anhaftung an das Polymer und damit verbesserte Verschleißbeständigkeiten werden jedoch durch Verwendung von Copolymeren oder Terpolymeren wie zum Beispiel Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymeren oder Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Terpolymeren erreicht. Solche Polymere sind z. B. unter dem Handelsnamen Dyneon THV® der Firma Dyneon GmbH erhältlich.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Treibriemen ein Keilrippenriemen, dessen Rippenoberfläche mit dem Beflockungsmaterial aus kurzen Aramidfasern versehen ist. Bei dieser Ausführungsform war der positive Einfluß der Beschichtung mit kurzen Aramidfasern auf die Geräuschentwicklung in Riementrieben besonders groß.

Die erfindungsgemäßen Treibriemen können nach dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen im Zusammenhang mit den nachstehenden Figuren näher erläutert, ohne dass die Erfindung jedoch auf diese Beispiele beschränkt ist.

Fig. 1 zeigt schematisch den Querschnitt eines Keilrippenriemens mit beflockten Rippen.

Fig. 2 zeigt schematisch den Querschnitt eines Keilrippenriemens, dessen Rippen mit einer Polymer enthaltenden, äußeren Beschichtung und einer Beflockung versehen sind.

- 5 Der in Figur 1 dargestellte Keilrippenriemen weist eine Decklage 1 und einen Grundkörper 2 aus Gummi oder gummiähnlichem Kunststoff sowie eine in den Gummi oder gummiähnlichen Kunststoff eingebettete Zugträgerlage 3 auf. Die Rippen 4 des Keilrippenriemens sind mit kurzen Aramidfasern 5 beflockt, die nur mit einer Teillänge jeder einzelnen Faser in die Oberfläche der Rippen 4 eingebunden sind.

10

In Fig. 2 ist der Querschnitt eines Keilrippenriemens mit Grundkörper 2, Decklage 1 und Zugträgerlage 3 dargestellt, der eine Polymer enthaltende, äußere Beschichtung 6 auf seinen Rippen 4 aufweist, in die die kurzen Aramidfasern 5 nur mit einer Teillänge jeder einzelnen Faser eingebunden sind.

15

Die in den Figuren 1 und 2 dargestellten Keilrippenriemen weisen z. B. verwendet in Riementrieben zum Antrieb des Stromgenerators in Kraftfahrzeugen eine deutlich verminderte Geräuschentwicklung auf.

Bezugszeich nliste

- 1 Decklage
 - 5 2 Grundkörper
 - 3 Zugträgerlage
 - 4 Rippen
 - 5 Aramidfasern
 - 6 Polymer enthaltende, äußere Beschichtung
- 10

Patentansprüche

1. Reibschlüssiger Treibriemen mit einem Grundkörper (2) und einer Decklage (1) aus Gummi oder gummiähnlichem Kunststoff, der eine in den Gummi oder den
5 gummiähnlichen Kunststoff eingebettete Zugträgerlage (3) aufweist,
dadurch gekennzeichnet, dass
nur die Oberfläche oder ein Teil der Oberfläche des Treibriemens, bevorzugt der bewegungsübertragende Teil der Oberfläche, mit einem Beflockungsmaterial aus kurzen Aramidfasern (5) versehen ist, wobei ein Teil der Aramidfasern (5) nur mit
10 einer Teillänge jeder einzelnen Faser in die Oberfläche eingebunden ist.
2. Reibschlüssiger Treibriemen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die überwiegende Anzahl der Aramidfasern (5) nur mit einer Teillänge jeder einzelnen Faser in die Oberfläche eingebunden ist.
- 15 3. Reibschlüssiger Treibriemen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Aramidfasern (5) eine Länge von 0,1 bis 6 mm und einen Durchmesser von 5 bis 25 µm aufweisen.
- 20 4. Reibschlüssiger Treibriemen nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Aramidfasern (5) mit einer antistatischen oder elektrisch leitfähigen Beschichtung versehen sind.
- 25 5. Reibschlüssiger Treibriemen nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Aramidfasern (5) aus einem Copolymerisat aus im Wesentlichen Terephthalsäure und p-Phenylendiamin bestehen.
- 30 6. Reibschlüssiger Treibriemen nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Aramidfasern (5) aus einem Copolymerisat aus im Wesentlichen Isophthalsäure und m-Phenylendiamin bestehen.
- 35 7. Reibschlüssiger Treibriemen nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Treibriemen oder Teile des Treibriemens eine Polymer enthaltende, äußere Beschichtung (6) aufweist bzw. aufweisen, die durch einen Vulkanisationsprozeß mit dem Gummi oder gummiähnlichen Kunststoff des

Grundkörpers (2) und/oder der Decklage (1) fest verbunden und/oder vernetzt ist, und die Aramidfasern (5) in diese Beschichtung (6) eingebunden sind.

- 5 8. Reibschlüssiger Treibriemen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymer enthaltende, äußere Beschichtung (6) Fluorpolymere aufweist.
9. Reibschlüssiger Treibriemen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorpolymer Polytetrafluorethylen ist.
- 10 10. Reibschlüssiger Treibriemen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorpolymer ein Copolymerisat aus Ethylen und Tetrafluorethylen ist.
11. Reibschlüssiger Treibriemen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorpolymer ein Terpolymerisat aus Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und
15 Vinylidenfluorid ist.
12. Reibschlüssiger Treibriemen nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Treibriemen ein Keilrippenriemen ist, dessen Rippenoberfläche mit dem Beflockungsmaterial aus kurzen Aramidfasern (5) versehen
20 ist.



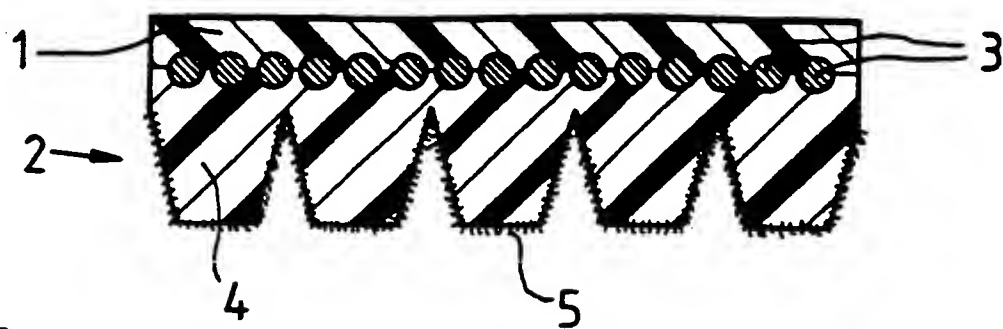


FIG. 1

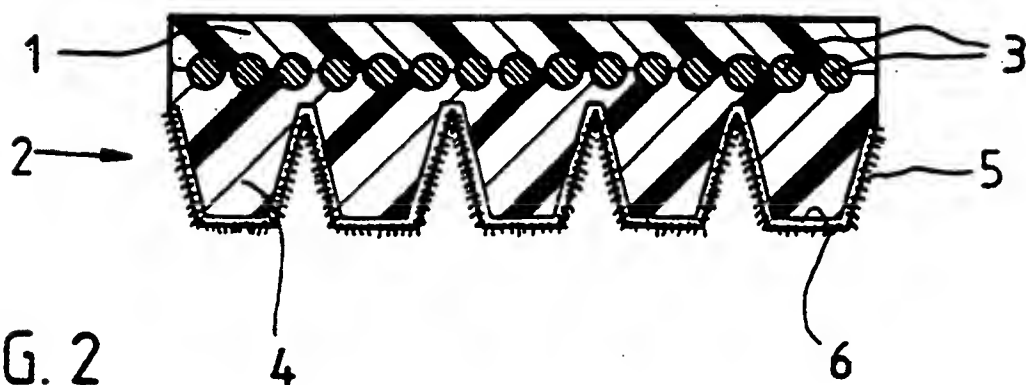


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No

PCT/EP 01/03664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 F16G1/06 F16G5/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 F16G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 622 563 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 2 November 1994 (1994-11-02) column 5, line 1 - line 14; figure 2 ---	1,2,5-9, 12
Y	EP 0 662 571 A (CONTINENTAL AG) 12 July 1995 (1995-07-12) column 5, line 50 -column 6, line 5; figure 2 ---	1,2,5-9, 12
E	EP 1 108 750 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 20 June 2001 (2001-06-20) column 6, line 50 -column 7, line 16; figure 1 ---	1,2,12
P,X	EP 1 079 142 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 28 February 2001 (2001-02-28) column 3, line 8 - line 27; figure 1 --- -/--	1,2,12



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 September 2001

Date of mailing of the international search report

13/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Baron, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No

PCT/EP 01/03664

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 647 797 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 12 April 1995 (1995-04-12) page 5, line 19 - line 51; figures 1,2 ---	1,3,5,6, 12
A	US 3 190 137 A (ADAMS) 22 June 1965 (1965-06-22) cited in the application the whole document ---	1,12
P,A	EP 1 052 425 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 15 November 2000 (2000-11-15) page 3, line 40 - line 43 ---	8-10
A	US 5 904 630 A (BERTHELIER MARC) 18 May 1999 (1999-05-18) cited in the application ---	
A	EP 0 642 886 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 15 March 1995 (1995-03-15) cited in the application -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03664

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0622563	A	02-11-1994	JP 7004470 A	10-01-1995
			JP 7117124 B	18-12-1995
			CA 2117024 A	05-09-1994
			DE 69427720 D	23-08-2001
			DE 622563 T	13-07-1995
			US 5413538 A	09-05-1995
EP 0662571	A	12-07-1995	DE 4400434 A	13-07-1995
			AT 151510 T	15-04-1997
			CZ 9403112 A	16-08-1995
			DE 59402373 D	15-05-1997
			ES 2101425 T	01-07-1997
EP 1108750	A	20-06-2001	JP 2001173728 A	26-06-2001
EP 1079142	A	28-02-2001	BR 0003688 A	27-03-2001
			JP 2001082549 A	27-03-2001
EP 0647797	A	12-04-1995	DE 69425621 D	28-09-2000
			DE 69425621 T	19-04-2001
			JP 7151191 A	13-06-1995
			US 5498212 A	12-03-1996
US 3190137	A	22-06-1965	NONE	
EP 1052425	A	15-11-2000	JP 2001032887 A	06-02-2001
US 5904630	A	18-05-1999	FR 2753248 A	13-03-1998
			DE 829658 T	13-08-1998
			EP 0829658 A	18-03-1998
			ES 2115576 T	01-07-1998
			JP 10086236 A	07-04-1998
			US 6045735 A	04-04-2000
EP 0642886	A	15-03-1995	DE 69423029 D	23-03-2000
			DE 69423029 T	16-11-2000
			JP 2762238 B	04-06-1998
			JP 7124856 A	16-05-1995
			US 5738571 A	14-04-1998



,

.

,

.

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03664

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 F16G1/06 F16G5/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 F16G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 622 563 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 2. November 1994 (1994-11-02) Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 14; Abbildung 2 ---	1,2,5-9, 12
Y	EP 0 662 571 A (CONTINENTAL AG) 12. Juli 1995 (1995-07-12) Spalte 5, Zeile 50 - Spalte 6, Zeile 5; Abbildung 2 ---	1,2,5-9, 12
E	EP 1 108 750 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 20. Juni 2001 (2001-06-20) Spalte 6, Zeile 50 - Spalte 7, Zeile 16; Abbildung 1 ---	1,2,12
P,X	EP 1 079 142 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 28. Februar 2001 (2001-02-28) Spalte 3, Zeile 8 - Zeile 27; Abbildung 1 --- -/-	1,2,12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. September 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

13/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Baron, C

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 01/03664

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 647 797 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 12. April 1995 (1995-04-12) Seite 5, Zeile 19 - Zeile 51; Abbildungen 1,2 ---	1,3,5,6, 12
A	US 3 190 137 A (ADAMS) 22. Juni 1965 (1965-06-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1,12
P,A	EP 1 052 425 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 15. November 2000 (2000-11-15) Seite 3, Zeile 40 - Zeile 43 ---	8-10
A	US 5 904 630 A (BERTHELIER MARC) 18. Mai 1999 (1999-05-18) in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 642 886 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 15. März 1995 (1995-03-15) in der Anmeldung erwähnt -----	

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 01/03664

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0622563 A	02-11-1994	JP 7004470 A	10-01-1995
		JP 7117124 B	18-12-1995
		CA 2117024 A	05-09-1994
		DE 69427720 D	23-08-2001
		DE 622563 T	13-07-1995
		US 5413538 A	09-05-1995
EP 0662571 A	12-07-1995	DE 4400434 A	13-07-1995
		AT 151510 T	15-04-1997
		CZ 9403112 A	16-08-1995
		DE 59402373 D	15-05-1997
		ES 2101425 T	01-07-1997
EP 1108750 A	20-06-2001	JP 2001173728 A	26-06-2001
EP 1079142 A	28-02-2001	BR 0003688 A	27-03-2001
		JP 2001082549 A	27-03-2001
EP 0647797 A	12-04-1995	DE 69425621 D	28-09-2000
		DE 69425621 T	19-04-2001
		JP 7151191 A	13-06-1995
		US 5498212 A	12-03-1996
US 3190137 A	22-06-1965	KEINE	
EP 1052425 A	15-11-2000	JP 2001032887 A	06-02-2001
US 5904630 A	18-05-1999	FR 2753248 A	13-03-1998
		DE 829658 T	13-08-1998
		EP 0829658 A	18-03-1998
		ES 2115576 T	01-07-1998
		JP 10086236 A	07-04-1998
		US 6045735 A	04-04-2000
EP 0642886 A	15-03-1995	DE 69423029 D	23-03-2000
		DE 69423029 T	16-11-2000
		JP 2762238 B	04-06-1998
		JP 7124856 A	16-05-1995
		US 5738571 A	14-04-1998

